

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283310

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

---

(51)Int.Cl.

C08F 2/00

C08F 4/04

C08F 4/36

---

(21)Application number : 07-086970

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.1995

(72)Inventor : TAKEI KAZUO  
TAMURA FUMIHIDE

---

### (54) PRODUCTION OF POLYMER

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a polymer having hydroxyl groups at both the molecular ends easily at a low cost from a monomer selected from among various vinyl monomers.

CONSTITUTION: In a process for producing a polymer by polymerizing a vinyl monomer, the polymn. is carried out in the presence of a compd. represented by the formula: HO-A-XX-B-OH (wherein A and B are each a divalent org. group; and XX is N=N or O-O) under the condition that the amts. of all the components present in the reactor other than the monomer and the compd. is kept controlled to 10wt.% or lower of the amts. of all the components including the monomer and the compd. during the polymn.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283310

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/00	MA E		C 0 8 F 2/00	MA E
4/04	ME G		4/04	ME G
4/36	ME M		4/36	ME M

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平7-86970	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月12日	(72) 発明者	竹井 一男 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒高分子研究所内
		(72) 発明者	田村 文秀 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒高分子研究所内
		(74) 代理人	弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 広い範囲のビニル系単量体を原料として、両末端に水酸基を有する重合体を容易かつ安価に効率良く得ることができる方法を提供する。

【構成】 重合体の製造方法は、ビニル系単量体を重合させる重合体の製造方法において、 $\text{HO}-\text{A}-\text{XX}-\text{B}-\text{OH}$  (式中、AおよびBはそれぞれ2価の有機基を表し、XXは $\text{N}=\text{N}$ または $\text{O}-\text{O}$ を表す。) で表される化合物が存在する反応器内で、前記化合物および前記ビニル系単量体以外の成分が反応を通じて前記反応器内の全成分量の10重量%以下となるようにして、前記ビニル系単量体を重合させることを特徴とする。

(2)

特開平8-283310

1

2

## 【特許請求の範囲】

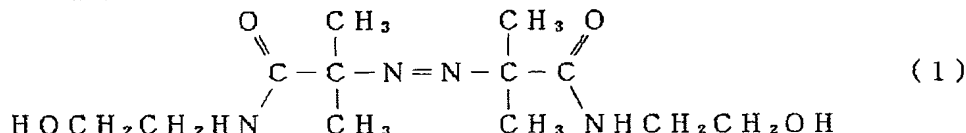
【請求項1】ビニル系単量体を重合させる重合体の製造方法において、

下記一般式(1)：

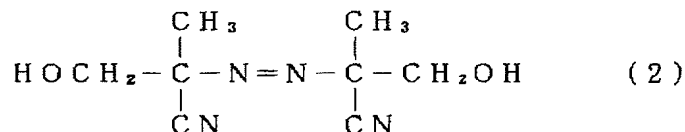


(式中、AおよびBはそれぞれ2価の有機基を表し、XXはN=NまたはO=Oを表す。)で表される化合物が存在する反応器内で、前記化合物および前記ビニル系単量体以外の成分が反応を通じて前記反応器内の全成分量の10重量%以下となるようにして、前記ビニル系単量体を重合させることを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項2】前記ビニル系単量体が少なくとも1種の(メタ)アクリル酸系単量体を含む請求項1に記載の重\*



【化2】



## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水酸基を有する重合体としては、側鎖に水酸基を有するビニル系単量体の共重合体(以下、側鎖水酸基含有ビニル系単量体共重合体という。)、末端に水酸基を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリオレフィンなどがある。しかし、これらの重合体は、以下のような問題を有している。

【0003】まず、側鎖水酸基含有ビニル系単量体共重合体は、水酸基を有するビニル系単量体と水酸基を有しないビニル系単量体とのランダムなラジカル重合で作られるので、水酸基を有しない共重合体の副生を抑えにくく、これを避けようとする共重合体中の水酸基含有量を多くする必要があり、また、1分子の中にある水酸基の数にばらつきがあった。そのため、水酸基と反応性を有する多官能性化合物と反応させた場合、反応しない共重合体が残ってしまう、反応点間の距離に大きなばらつきがある、あそび鎖の部分ができてしまうなどの原因により、十分に伸びがあり(曲げ加工性がよく)かつ強靱なポリマーは得られない。

【0004】次に、末端に水酸基を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリブタジエンなどは、水酸基を側

\*合体の製造方法。

【請求項3】前記ビニル系単量体が、芳香族ビニル系単量体、フッ素含有ビニル系単量体およびケイ素含有ビニル系単量体からなる群の中から選ばれた少なくとも1種の単量体を含む請求項1に記載の重合体の製造方法。

【請求項4】前記化合物が、下記の式(1)で表される2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]および式(2)で表される2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]からなる群の中から選ばれた少なくとも1種の化合物を含む請求項1~3のいずれかに記載の重合体の製造方法。

【化1】

鎖に有する前記ビニル系単量体の共重合体のような欠点は少ないものの、ポリエーテルの場合は主鎖中のエーテル結合、ポリエステルの場合は主鎖中のエステル結合、ポリブタジエンの場合は主鎖中の不飽和二重結合のために、耐候性、耐水性や耐熱性などがよくないという欠点を有している。

【0005】以上のように、現在のところ、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の各種樹脂、塗料、接着剤、接着剤、バインダー、シーリング材、ウレタンフォーム、ウレタンRIM、ゲルコート材、熱硬化性エラストマー、熱可塑性エラストマー、成形材料、マイクロセルラー、可塑剤、樹脂改質材(耐衝撃性付与材)、吸音材料、制振材料、界面活性剤、弾性壁材、床材、塗膜防水材、繊維加工材、UV・EB硬化樹脂、ハイソリッド塗料等の反応性希釈剤、人工皮革、合成皮革、弾性繊維、分散剤、水性ウレタンエマルジョン、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム、合わせガラス用樹脂、光ファイバー用コーティング材、舗装材、各種ブロックポリマー等の原料等して用いられる水酸基を有する重合体で、強靱さ、伸び(曲げ加工性)、耐候性、耐水性、耐熱性などすべての要求性能を満たすものはない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述のような強靱さ、伸び(曲げ加工性)、耐候性、耐水性、耐熱性などの要求は、両末端に水酸基を有するビニル系重合体により解

(3)

特開平8-283310

3

決され则认为られる。これは、重合体において、両末端に水酸基を有する場合、たとえば、下記のような大きな利点を持つからである。

【0007】両末端に水酸基を有するビニル系重合体は、材料の物性を損なう未反応物を含まないため、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂などの各種樹脂原料として用いた場合、すべての重合体原料が確実に樹脂架橋構造の中に組み込まれる。側鎖のみに水酸基を有する重合体の場合は、これを用いて反応させたときに、前述したように、その末端が樹脂（架橋）構造に組み込まれない遊び部分（自由端）となるが、両末端に水酸基を有する重合体では、このようなことが起こらない。

【0008】側鎖水酸基含有ビニル系単量体共重合体に比べて、官能基間距離のばらつきが極めて小さくて、反応点（架橋点）間距離がほぼ一定となり、均一な樹脂（架橋）構造をつくる。側鎖水酸基含有ビニル系単量体共重合体では、平均官能基数が2.0のものと、2官能性の鎖延長剤とを反応させて熱可塑性ポリマーを合成しようとしても、側鎖水酸基含有ビニル系単量体共重合体の合成法に由来する理由で、3官能以上の重合体も統計的に含まれてしまうため、大部分が熱硬化性ポリマーとなって、熱可塑性ポリマーを合成することができない。しかし、両末端に水酸基を有する重合体では、3官能以上の重合体を含まないため、鎖延長した熱可塑性ポリマーを容易に合成することができ。

【0009】両末端に水酸基を有する重合体は、上記両末端の水酸基を適当な方法により反応させることによって、容易に他の官能基へ変換することが可能であり、また、上記両末端の水酸基の反応性を利用し、これらの水酸基を適当な方法で反応させることにより線状化および／または網状化して、強度、耐熱性、耐候性、耐久性など種々の良好な物性を有する高分子化合物を得ることも可能となる。

【0010】ところで、両末端に水酸基を有するビニル系重合体の製造方法としては、たとえば、水酸基を有する開始剤を用いてスチレンまたはブタジエンを重合させることにより得る方法が知られている（「J. Polym. Sci. : part A-1」、第9巻、第2029-2038頁（1971年刊）参照）。しかし、この方法において、アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類等の有極性のビニル系単量体を使用した場合、溶媒への連鎖移動反応が起こり、末端水酸基数の低い重合体ができるという問題がある。このため、この方法では、使用できるビニル系単量体がブタジエンやスチレンに限られ、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性のビニル系単量体は使用できない。

【0011】以上のように、アクリル酸、アクリル酸エ

4

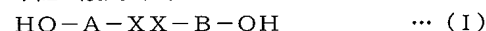
ステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性ビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体原料を用いて両末端に水酸基を有する重合体を工業的に製造する方法は、まだ確立されていないのが現状である。また、ビニル系単量体の重合を過酸化水素を使用して行う方法が提案されている。しかしこの方法では、ビニル系単量体が疎水性であるのに対して、過酸化水素は親水性であるため、両者を均一に重合させることは困難である。これを改善するために、本願発明者らはビニル系単量体と過酸化水素との両方に親和性を有する両親媒性化合物を少量使用して均一にパルク重合させる方法を開示している（特開平6-239912号公報参照）。この方法では、均一に重合するために、得られる重合体の収率については向上はみられる。しかし、このような両親媒性化合物を用いることなく、単純な反応系でさらに収率を上げることが望まれている。

【0012】このような事情に鑑み、本発明は、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性ビニル系単量体も含めた幅広いビニル系単量体原料を用いて、両末端に水酸基を有する重合体を、容易かつ安価に、しかも効率良く得ることができする方法を提供することを課題とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる重合体の製造方法は、ビニル系単量体（b）を重合させる重合体の製造方法において、

下記一般式（I）：



（式中、AおよびBはそれぞれ2価の有機基を表し、XはN=NまたはO-Oを表す。）で表される化合物が存在する反応器内で、前記化合物および前記ビニル系単量体以外の成分が反応を通じて前記反応器内の全成分量の10重量%以下となるようにして、前記ビニル系単量体を重合させることを特徴とする。

【0014】前記ビニル系単量体（b）が少なくとも1種の（メタ）アクリル酸系単量体を含むと好ましい。前記ビニル系単量体（b）が、芳香族ビニル系単量体、フッ素含有ビニル系単量体およびケイ素含有ビニル系単量体からなる群の中から選ばれた少なくとも1種の単量体を含むと好ましい。

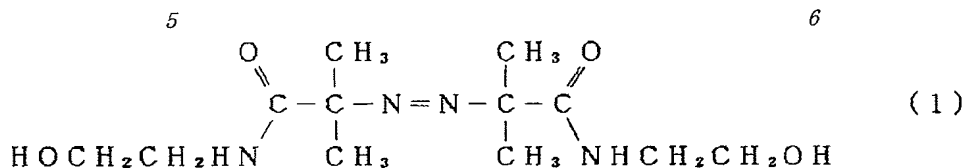
【0015】前記化合物（a）が、下記の式（1）で表される2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド〕および式（2）で表される2, 2'-アゾビス〔2-（ヒドロキシメチル）プロピオニトリル〕からなる群の中から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むと好ましい。

【0016】

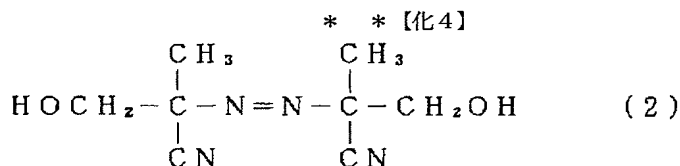
【化3】

(4)

特開平8-283310



【0017】



【0018】\*\*\*\*\*

以下に、本発明を詳しく説明する。

両末端に水酸基を有する重合体の製造方法

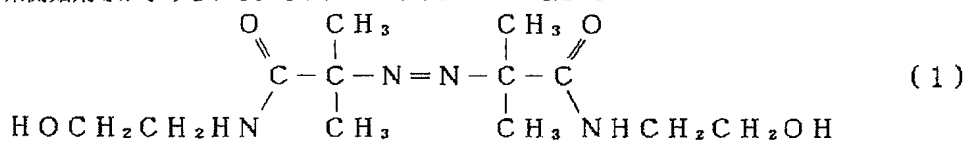
本発明の製造方法で得られる重合体は、両末端に水酸基を有している。本発明で用いられる前記一般式(1)で表される化合物(a)の具体例としては、特に限定はされないが、たとえば、以下に示したアゾ系開始剤、パーオキサイド系開始剤等が挙げられる。なお、パーオキサ※

※イド系開始剤は、レドックス開始剤として一般に用いられる還元剤と共に使用することができる。

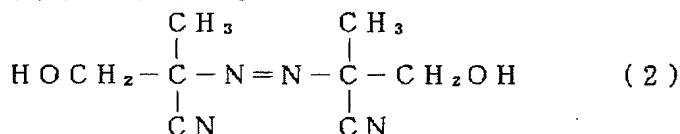
【0019】アゾ系開始剤としては、下記の化合物を例示することができる。下記式(1)で表される2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド] :

【0020】

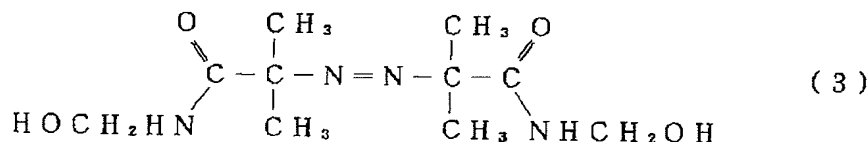
【化5】



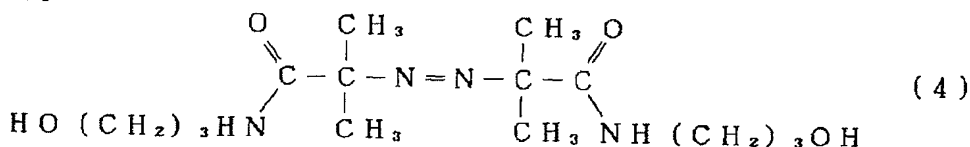
【0021】下記式(2)で表される2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル] : ★【0022】



【0023】下記式(3)で表される2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(ヒドロキシメチル)-プロピオンアミド] : ☆【0024】



【0025】下記式(4)で表される2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)-プロピオンアミド] : 40◆【0026】

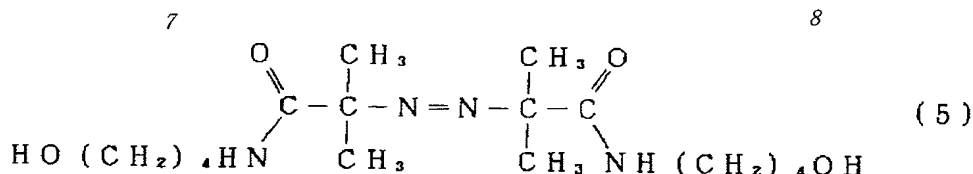


【0027】下記式(5)で表される2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(4-ヒドロキシブチル)-プロピオンアミド] : 【0028】

50

(5)

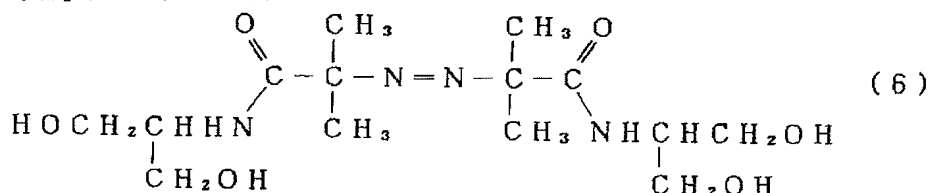
特開平 8-283310



【0029】下記式(6)で表される2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1-(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド} : \*

\*【0030】

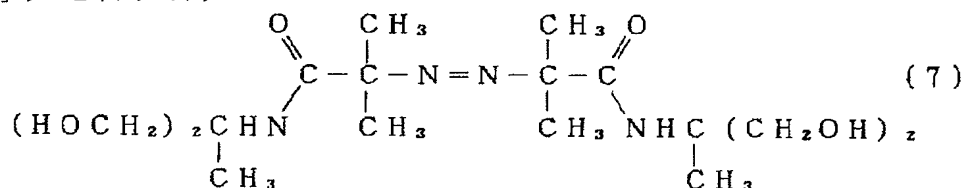
【化10】



【0031】下記式(7)で表される2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド} : ※

※【0032】

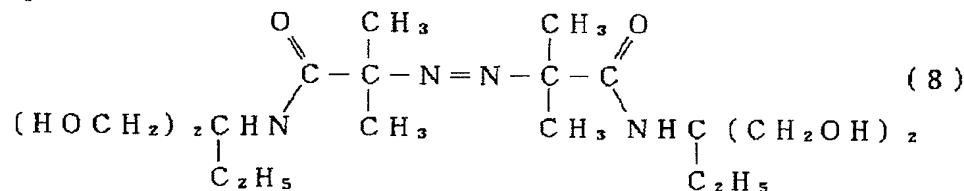
【化11】



【0033】下記式(8)で表される2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)プロピル]プロピオンアミド} : ★

★【0034】

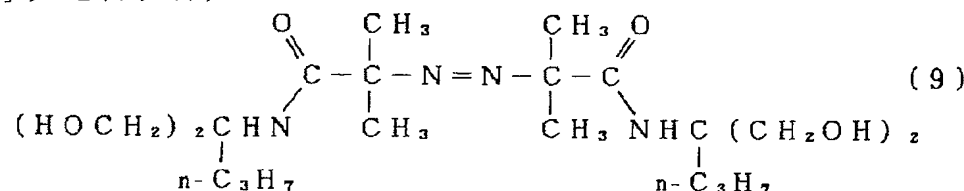
【化12】



【0035】下記式(9)で表される2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)ブチル]プロピオンアミド} : ☆

☆【0036】

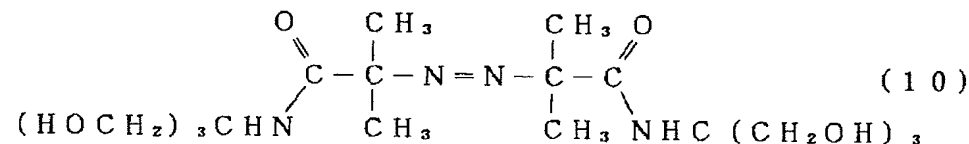
【化13】



【0037】下記式(10)で表される2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド} : ◆

◆【0038】

【化14】



【0039】下記式(11)で表される2, 2'-アゾビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメ

(6)

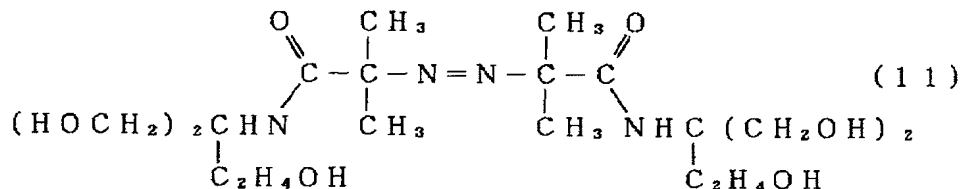
特開平8-283310

9

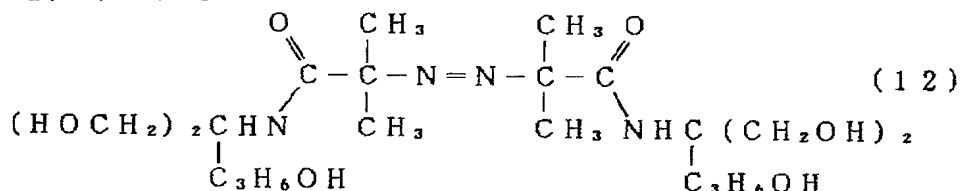
10

チル) - 3-ヒドロキシプロピル] プロピオンアミ  
ド} : \* 【0040】

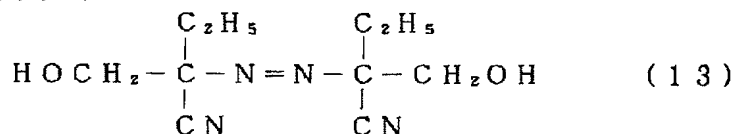
\* 【化15】



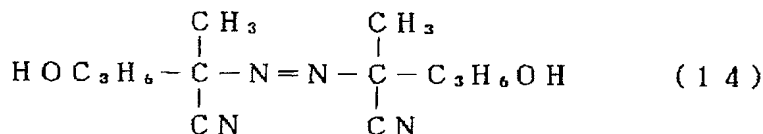
【0041】下記式(12)で表される2, 2'-アゾ ※ 【0042】  
ビス {2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメ 10 【化16】  
チル) - 4-ヒドロキシブチル] プロピオンアミド} : ※



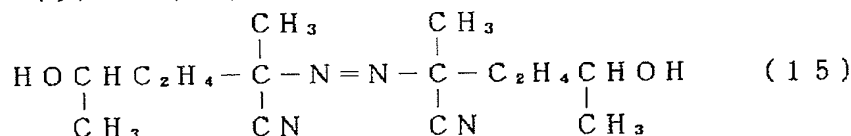
【0043】下記式(13)で表される2, 2'-アゾ ★ 【0044】  
ビス [2-(ヒドロキシメチル) プチロニトリル] : ★ 【化17】



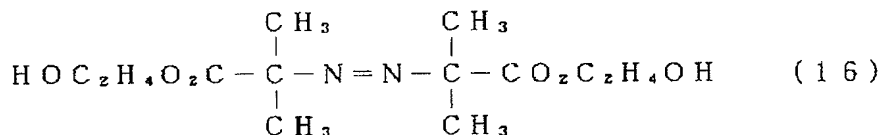
【0045】下記式(14)で表される2, 2'-アゾ ☆ 【0046】  
ビス (2-メチル-5-ヒドロキシパレロニトリル) : ☆ 【化18】



【0047】下記式(15)で表される5, 5'-アゾ ◆ 【0048】  
ビス (5-シアノヘキサン-2-オール) : ◆ 【化19】



【0049】下記式(16)で表される2, 2'-アゾ \* 【0050】  
ビス (2-ヒドロキシエチル-2-メチルプロピオネー 40 【化20】  
ト) : \*



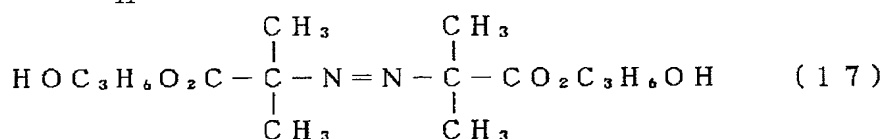
【0051】下記式(17)で表される2, 2'-アゾ 【0052】  
ビス (3-ヒドロキシプロピル-2-メチルプロピオネー 【化21】  
ート) :

(7)

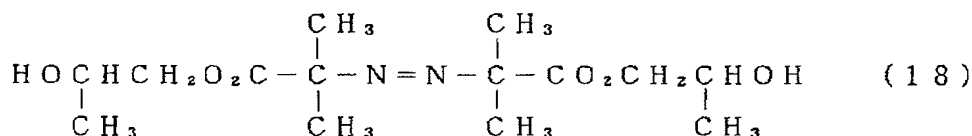
特開平8-283310

11

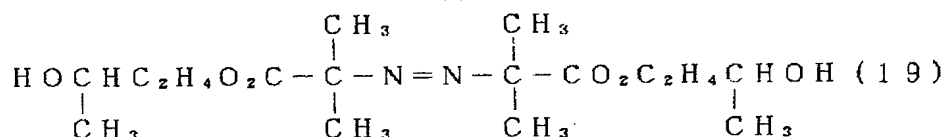
12



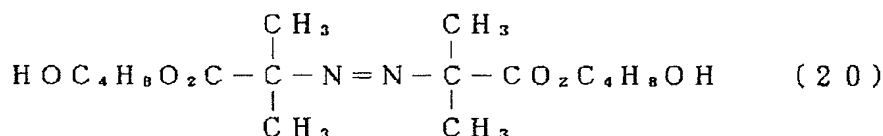
【0053】下記式(18)で表される2, 2'-アゾ \* 【0054】  
 ビス(2-ヒドロキシプロピル-2-メチルプロピオネ \*  
 ート) : 【化22】



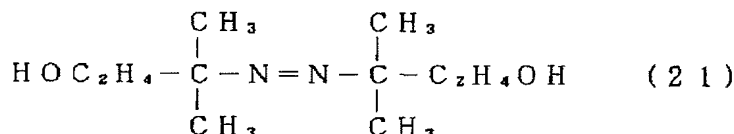
【0055】下記式(19)で表される2, 2'-アゾ ※ 【0056】  
 ビス(3-ヒドロキシブチル-2-メチルプロピオネ ※  
 ト) : 【化23】



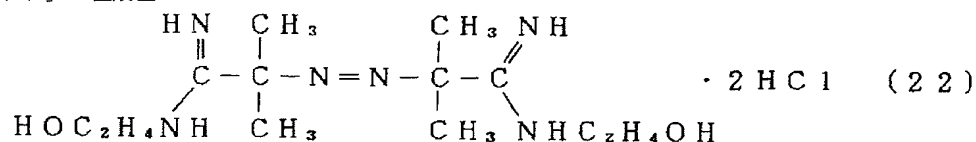
【0057】下記式(20)で表される2, 2'-アゾ ★ 【0058】  
 ビス(4-ヒドロキシブチル-2-メチルプロピオネ ★  
 ト) : 【化24】



【0059】下記式(21)で表される3, 3'-アゾ 30 ☆ 【0060】  
 ビス(3-メチルブタン-1-オール) : ☆ 【化25】



【0061】下記式(22)で表される2, 2'-アゾ ◆ 【0062】  
 ビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロ ◆  
 ピオンアミジン] 2塩酸塩 : 【化26】

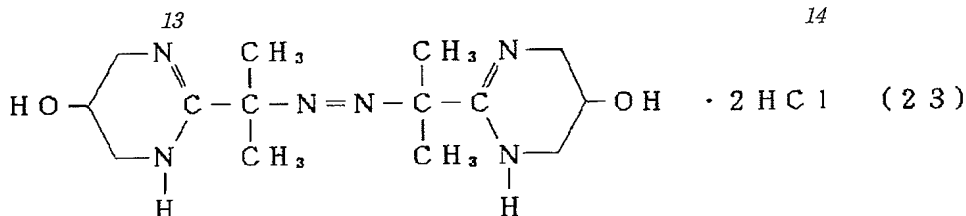


【0063】下記式(23)で表される2, 2'-アゾ 【0064】  
 ビス[2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラ 【化27】  
 ヒドロピリミジン-2-イル)プロパン] 2塩酸塩 :

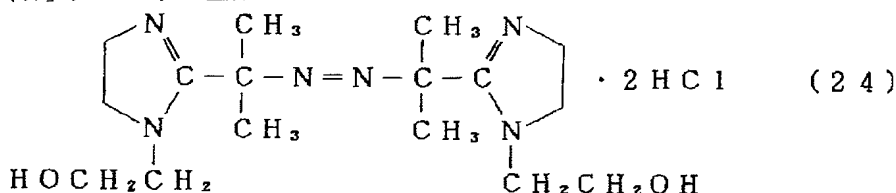


(8)

特開平8-283310



【0065】下記式(24)で表される2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}2塩酸塩: \* 【0066】



【0067】パーオキサイド系開始剤としては、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイドなどが挙げられる。パーオキサイド系開始剤には、開始剤の分解を促進する物質を開始剤の一部として加えることができる。化合物(a)は、1種だけを用いてもよいし、複数種を併用してもよい。

【0068】化合物(a)が、式(1)で表される2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]および式(2)で表される2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]からなる群の中から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むと、重合体の両末端に水酸基がより多く導入されるために好ましい。

【0069】次に、本発明で用いられるビニル系単量体(b)は、従来公知のビニル系単量体であれば特に制限はないが、たとえば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル類；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシランなどの(メタ)アクリル酸置換基含有アルキルエステル類；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキシド付加物などの(メタ)アクリル酸誘導体類；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；スチレン、α-メチルスチレン、メチル

スチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩などの芳香族ビニル系単量体；(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸パーフルオロブチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロオクチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸トリパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニル系単量体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのトリアルキルオキシシリル基含有ビニル系単量体類；γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシランなどのケイ素含有ビニル系単量体類；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系単量体類；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類；エチレン、プロピレンなどのアルケン類；ブタジエン、イソブレンなどのジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、アリルアルコールなどが挙げられ、これらは、1種だけを用いて

(9)

特開平8-283310

15

もよいし、あるいは、複数種を併用してもよい。

【0070】上記のように、本発明において用いられるビニル系単量体 (b) は、分子中に水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの官能基を有する場合があってもよい。特に比較的高い架橋密度が必要となる場合、例えば塗料用途などでは官能基を有するビニル系単量体を若干量併用することが、かえって好ましい。官能基を有するビニル系単量体の使用量は、特に限定されないが、たとえば、水酸基を有するビニル系単量体の場合、使用するビニル系単量体 (b) の全量に対して、水酸基を有するビニル系単量体が、1~50重量%であることが好ましく、5~30重量%であることがさらに好ましい。

【0071】また、カルボキシル基を有するビニル系単量体が、0.5~25重量%であることが好ましく、1~10重量%であることがさらに好ましい。ビニル系単量体 (b) は、前述のように、従来公知のビニル系単量体であれば特に制限はないが、たとえば、透明性、耐候性、耐水性などが必要な場合には、ビニル系単量体 (b) が少なくとも1種の(メタ)アクリル酸系単量体を含むと好ましく、ビニル系単量体 (b) が(メタ)アクリル酸系単量体を主成分とするとさらに好ましい。この場合、ビニル系単量体 (b) 全体に対して、(メタ)アクリル酸系単量体が40重量%以上含まれていると最も好ましい。

【0072】また、つや、塗膜の硬さなどが必要な場合には、ビニル系単量体 (b) が芳香族ビニル系単量体を含むと好ましい。この場合、ビニル系単量体 (b) 全体に対して、芳香族ビニル系単量体が40重量%以上含まれていることが好ましい。また、撥水性、撥油性、耐汚染性などが必要な場合には、ビニル系単量体 (b) がフッ素含有ビニル系単量体を含むと好ましい。この場合、ビニル系単量体 (b) 全体に対して、フッ素含有ビニル系単量体が10重量%以上含まれていることが好ましい。

【0073】また、無機材質との密着性、耐汚染性などが必要な場合には、ビニル系単量体 (b) がケイ素含有ビニル系単量体を含むと好ましい。この場合、ビニル系単量体 (b) 全体に対して、ケイ素含有単量体が10重量%以上含まれていることが好ましい。本発明の製造方法では、反応中、反応器内での化合物 (a) とビニル単量体 (b) とのモル比〔(a)/(b)〕は、特に制限はなく目的とする重合体の分子量と重合温度とにより決まる。

【0074】本発明の製造方法では、化合物 (a) およびビニル系単量体 (b) 以外の成分(以下、「化合物 (a) およびビニル系単量体 (b) 以外の成分」を「その他の成分」と称することにする。)が反応を通じて前記反応器内の全成分量の10重量%以下となるようにして、ビニル系単量体 (b) を重合させる。その他の成分としては、たとえば、t-ブタノール、n-ブタノール

16

等のアルコール類;エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等のポリオール類;トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類;n-ヘキサン等の直鎖状飽和炭化水素類;シクロヘキサン等の環状飽和炭化水素類;ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類;ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等の鎖状エーテル;エチレングリコールジエチルエーテル等のエチレングリコールジエチルエーテル類;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;ジメチルホルムアミド等のアミド類;ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類;酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸イソアミル等のエステル類等から選ばれる溶剤のほか、水酸基を有する停止剤;水酸基を有する連鎖移動剤(水酸基を有するジスルフィド化合物、水酸基を有するチウラムジスルフィド化合物)等から選ばれる添加剤などが挙げられる。そして、その他の成分の使用量は5重量%以下であることが好ましく、その他の成分を全く用いないことが最も好ましい。なお、その他の成分として水酸基を有する連鎖移動剤を使用する場合は、全成分量の10重量%以下で、かつ、ビニル系単量体 (b) に対して2モル%未満であるのが好ましい。

【0075】本発明の製造方法においては、その他の成分が混入すると、重合体の生長末端で水酸基が末端に入る反応および生長反応以外の好ましくない反応が生じることがあるので、この場合は、その他の成分が混入しないようにすることが望まれる。なお、化合物 (a) がビニル系単量体 (b) に溶解しにくい場合には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、溶剤を併用しても構わないが、溶剤はその他の成分の1種であるので、反応を通じて溶剤以外のその他の成分と合わせて、反応器内の全成分量の10重量%以下の量を使用される。

【0076】本発明の製造方法の重合過程においては、化合物 (a) とビニル系単量体 (b) とを初めから一括して反応器に仕込んで重合を行ってもよいし、各成分を随時反応器へ供給しながら重合を行ってもよい。また、反応器に目的とする重合体の適当量を予め仕込んで置き、そこへ化合物 (a) およびビニル系開始剤 (b) と場合によっては目的とする重合体とを連続的に供給するという方法で重合を行っても良い。この場合、重合反応がより温和になり、制御が非常にやりやすくなる。なお、化合物 (a) およびビニル系単量体 (b) と、場合によって使用される目的とする重合体との供給は、断続的であってもよい。

【0077】本発明で使用される反応器(重合反応を行う反応器)は、一般的な槽型反応器やニーダーなどのバッチ式のものでもかまわないし、管型タイプのもので、重合体の粘度によっては2軸押し出し機、連続式ニーダーなどの連続式のものを用いてもよい。また、セミバッチ式の反応器でも全く問題なく使用できるが、反応器内の各添加物の濃度比を管の途中で各添加物を加えること

(10)

17

により容易にコントロールできることや、滞留時間が一定であることおよび生産性がよい点などから、管型反応器、押し出し機や連続式ニーダーなどを用いることが好ましい。管型反応器、押し出し機および連続式ニーダーの使い分けについては、重合終了後の反応混合物が低粘度の場合は管型反応器を、比較的高粘度の場合は押し出し機や連続式ニーダーを用いることが好ましい。

【0078】管型反応器の構造については、特に制限はなく、単管型、多管型、または可動部のない混合器（ノリタケ・カンパニー社製や住友・スルザー社製など）など従来公知の管型反応器であれば利用することができるが、混合、熱交換効率などの点から、可動部を持たない混合器を用いた管型反応器を用いることが好ましい。同じく、押し出し機や連続式ニーダーについても、1軸式、2軸式など従来公知の押し出し機であれば利用することができるが、混合、熱交換効率などの点から、2軸式の押し出し機や連続式ニーダーを用いることが好ましい。

【0079】本発明の製造方法における重合温度についても、特に制限はなく、通常のラジカル重合が行われる室温～200℃程度であれば、全く問題はない。本発明では、反応をオートクレーブや押し出し機などで加圧下において行うことも可能である。本発明により製造される、両末端に水酸基を有する重合体の平均分子量は、特に限定されないが、末端に反応性を有する水酸基を有することに起因する特徴をより発揮させるためには、数平均分子量が500～100000であることが好ましく、数平均分子量が1000～50000であることが好ましい。

【0080】本発明により製造される両末端に水酸基を有する重合体の、平均末端水酸基数（ $F_n(OH)$ ）については、OH基を両末端にそれぞれ1個ずつ有する化合物（a）を用いる場合は、理想的には2.0であるが、1.8以上であれば、ほぼ理想的なものと同等の物性を発揮でき、非常に好ましい。少なくとも1.5であれば、かなり理想的なものに近い物性が発揮できる。このような理由で、本発明で得ようとする重合体の平均末端水酸基数（ $F_n(OH)$ ）は、1.5以上であればよい。

【0081】本発明により製造される両末端に水酸基を有する重合体は、その両末端の水酸基を、従来公知の有機反応などを利用して容易に、イソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、ビニル基などの重合性不飽和基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、メルカプト基、オキサゾリン基、アズラクトン基、臭素、塩素などの有用な末端官能基に変換することができる。

両末端に水酸基を有する重合体を含む組成物

次に、本発明により製造される両末端に水酸基を有する重合体を含む組成物について説明する。

特開平8-283310

18

【0082】この組成物は、本発明により製造される両末端に水酸基を有する重合体と、水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物（c）とを必須成分として含むものである。化合物（c）は、低分子化合物、オリゴマーおよび重合体のいずれであってもよい。両末端に水酸基を有する重合体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、この組成物に含まれる両末端に水酸基を有する重合体と化合物（c）との重量比（両末端に水酸基を有する重合体/化合物（c））は、特に限定はされないが、99.99/0.01～0.01/99.99であることが好ましく、99.9/0.1～0.1/99.9であることがより好ましい。

【0083】この組成物は、両末端に水酸基を有する重合体に加えて、従来公知の水酸基を有する低分子化合物や従来公知の水酸基を有するポリマー（ポリマーポリオール、アクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィンポリオール等）を含んでいてもよい。

【0084】上記水酸基と反応可能な官能基を1分子中に2個以上有する化合物（c）としては、特に限定はされないが、例えば、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物（f）、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物（g）、いわゆるアミノプラスチック樹脂（h）などが挙げられる。1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物（f）は、いわゆる、多官能イソシアネート化合物である。この多官能イソシアネート化合物（f）としては、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）のようなビュレットポリイソシアネート化合物；デスモジュールIL、HL（バイエルA. G. 社製）、コロネートEH（日本ポリウレタン工業（株）製）のようなイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート化合物；スミジュールL（住友バイエルウレタン（株）社製）のようなアダクトポリイソシアネート化合物、コロネートHL（日本ポリウレタン社製）のようなアダクトポリイソシアネート化合物；ウレタンプレポリマーなどの末端にイソシアネートを有するオリゴマーおよびポリマー等を挙げることができる。これらは、単独で使用し得るほか、2種以上を併用することもできる。また、ブロックイソシアネートを使用しても構わない。

19

【0085】両末端に水酸基を有する重合体と多官能イソシアネート化合物（f）とを含んでなる組成物を、よりすぐれた耐候性を有するものとするためには、多官能イソシアネート化合物（f）としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、スミジュールN（住友バイエルウレタン社製）等の芳香環を有しないイソシアネート化合物を用いるのが好ましい。

【0086】両末端に水酸基を有する重合体と多官能イソシアネート化合物（f）との配合比については、特に限定はされないが、たとえば、この化合物（f）が有するイソシアネート基と、両末端に水酸基を有する重合体が有する水酸基との比率（NCO/OH（モル比））が0.5～1.5であることが好ましく、0.8～1.2であることがより好ましい。ただし、この組成物を、優れた耐候性が要求される用途に用いる場合は、NCO/OH＝3.0程度までのモル比で用いることもある。

【0087】なお、両末端に水酸基を有する重合体と多官能性イソシアネート化合物（f）とのウレタン化反応を促進するために、必要に応じて、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いることは自由である。本発明により製造される重合体を含む組成物に用いられる、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物（g）としては、特に限定はされないが、たとえば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ジフェン酸、ナフタレンジカルボン酸などの多官能カルボン酸またはその無水物、および、これらのハロゲン化物、カルボキシル基を複数個有するポリマーなどが挙げられる。化合物（g）は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。化合物（g）と、両末端に水酸基を有する重合体中の水酸基とのモル比（化合物（g）/両末端に水酸基を有する重合体中の水酸基）は、0.3～3であることが好ましく、0.5～2であることがより好ましい。

【0088】本発明により製造される重合体を含む組成物に用いられる、アミノプラスト樹脂（h）としては、特に限定はされないが、たとえば、下記一般式（II）で表されるトリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの反応物（メチロール化物）、前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの低縮合物、これらの誘導体、さらに、尿素樹脂、および、尿素樹脂とホルムアルデヒドとの反応物（メチロール化物）、尿素樹脂とホルムアルデヒドとの低縮合物、これらの誘導体等が挙げられる。

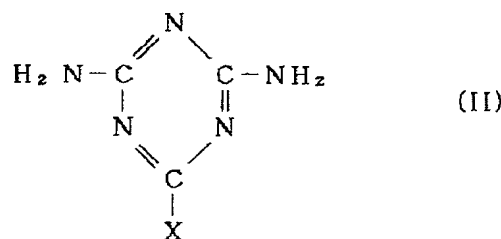
【0089】

【化29】

(11)

特開平8-283310

20



【0090】（式中、Xはアミノ基、フェニル基、シクロヘキシル基、メチル基またはビニル基を表す。）

上記一般式（II）で表されるトリアジン環含有化合物としては、特に限定はされないが、例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、シクロヘキサンカルボグアナミン、メチルグアナミン、ビニルグアナミン等を挙げることができる。これらは、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0091】前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの反応物またはその誘導体としては、特に限定はされないが、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミンやテトラメトキシメチルベンゾグアナミン等が挙げられる。また、前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの低縮合物またはその誘導体としては、特に限定はされないが、例えば、前記トリアジン環含有化合物が、 $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 結合および/または $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 結合を介して数個結合した低縮合物やアルキルエーテル化ホルムアルデヒド樹脂〔サイメル（三井サイアナムド（株）製）〕等が挙げられる。これらのアミノプラスト樹脂（h）は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0092】前に例を示したアミノプラスト樹脂（h）を合成する際に用いられる前記トリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとの比率は、使用される用途により異なるが、これらのトリアジン環含有化合物とホルムアルデヒドとのモル比（トリアジン環含有化合物/ホルムアルデヒド）が1～6の範囲であることが好ましく、1.5～6の範囲であることがより好ましい。

【0093】両末端に水酸基を有する重合体と、アミノプラスト樹脂（h）との比率（重量比）は、95：5～50：50が好ましく、80：20～60：40がより好ましい。両末端に水酸基を有する重合体とアミノプラスト樹脂（h）を必須成分とする、この組成物中に、反応を促進するためにパラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の従来公知の触媒を用いることは自由である。

【0094】本発明により製造される重合体を含む組成物を塗料用組成物として用いる場合には、塗膜の硬度が要求されるためは、ある程度の架橋密度が必要となる。そのため、塗料用途に用いられる両末端に水酸基を有する重合体としては、水酸基価が20～200程度のものが好ましい。すなわち、水酸基を有する単量体を共重合

(12)

特開平8-283310

21

しない場合には、両末端に水酸基を有する重の数平均分子量は、500～5000程度が好ましい。ただし、数平均分子量が5000より大きいものでも、水酸基を有する単量体を共重合することにより用いることができる。この組成物を塗料用組成物として用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体のTg（ガラス転移温度）としては、-30℃～100℃が好ましく、-10℃～60℃がより好ましい。用いるビニル系単量体（a）の種類と割合を調整することにより、希望のTgを有する両末端に水酸基を有する重合体を合成することができる。アミノプラスト樹脂（h）を用いる場合には、内部酸触媒とするために、酸基含有ビニル系単量体を共重合することが好ましい。

【0095】本発明により製造される重合体を含む組成物を粘着剤用組成物として用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体のTgは、-20℃以下であることが好ましく、また、その分子量（重量平均分子量）は、1000～1000000であることが好ましい。重量平均分子量がおおよそ1000～10000程度の低分子量の両末端に水酸基を有する重合体を、2官能イソシアネート化合物などとの組み合わせにより、基材に塗布後に、鎖延長させて、粘着剤として用いた場合、官能基を有するビニル系単量体を共重合させて得られた従来の重合体を用いた場合（通常、重量平均分子量が100000以上のものが用いられる）に比べて、粘着剤組成物の粘度が低く、そのため、溶剤の使用量が減らせる、作業性が良くなるなど、従来の粘着剤組成物にはなかった効果が得られる。また、基材との粘着性をより向上させるためには、酸基含有モノマーを共重合することが好ましい。

【0096】粘着剤用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、粘着付与剤、可塑剤、充填剤および老化防止剤などの添加剤が含まれていてもよい。使用できる粘着付与剤としては、特に限定されないが、例えば、ロジン系、ロジンエステル系、ポリテルペン樹脂、クロマン-インデン樹脂、石油系樹脂およびテルペンフェノール樹脂などが挙げられる。可塑剤としては、特に限定はされないが、例えば、液状ポリブテン、鉱油、ラノリン、液状ポリイソブレンおよび液状ポリアクリレートなどを挙げることができる。充填剤としては、特に限定はされないが、例えば、亜鉛華、チタン白、炭酸カルシウム、クレ-および各種顔料などを挙げることができる。老化防止剤としては、特に限定はされないが、例えば、ゴム系酸化防止剤（フェノール系、アミン系）および金属ジチオカルバメートなどを挙げることができる。以上に挙げた粘着付与剤、可塑剤、充填剤および老化防止剤は、各々について、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0097】本発明により製造される重合体を含む組成物を粘着剤用組成物として用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体の分子量（重量平均分子量）は、100

22

0～1000000であることが好ましい。この両末端に水酸基を有する重合体を、従来公知のイソシアネート化合物などとの組み合わせることにより、一液型もしくは二液型接着剤として用いることができる。

【0098】接着剤用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、ポリオール類（低分子量ポリオール類、高分子量ポリオール類）、粘着性付与剤、カップリング剤、揺変剤、無機充填剤および安定剤などの添加剤が含まれていてもよい。使用できるポリオール類としては、特に限定されないが、例えば、低分子量ポリオール類としてエチレングリコール（EGとも言う）、ジエチレングリコール（DEGとも言う）、ジプロピレングリコール（DPGとも言う）、1,4-ブタンジオール（1,4-BDとも言う）、1,6-ヘキサンジオール（1,6-HDとも言う）、ネオペンチルグリコール（NPGとも言う）、トリメチロールプロパン（TMPとも言う）等が挙げられ、高分子量ポリオールとしてポリエーテルポリオール〔ポリエチレングリコール（PEGとも言う）、ポリプロピレングリコール（PPGとも言う）、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合体（EO／PO共重合体とも言う）、ポリテトラメチレングリコール（PTMEGとも言う）〕、ポリエステルポリオール、ひまし油、液状ポリブタジエン、エポキシ樹脂、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール等が挙げられる。粘着性付与剤としては、特に限定されないが、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂等を挙げることができる。カップリング剤としては、特に限定はされないが、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。無機充填剤としては、特に限定はされないが、例えば、カーボンブラック、チタン白、炭酸カルシウム、クレ-などを挙げることができる。揺変剤としては、特に限定されないが、エアロジル、ディスパロン等が挙げられる。安定剤としては、特に限定はされないが、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐加水分解安定剤などを挙げることができる。以上に挙げた、ポリオール類、粘着性付与剤、カップリング剤、揺変剤、無機充填剤および安定剤は、各々について、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0099】上記接着剤の用途としては、特に限定はされないが、例えば、食品包装用接着剤、靴・履物用接着剤、美粧紙用接着剤、木材用接着剤、構造用（自動車、浄化槽、住宅）接着剤、磁気テープバインダー、繊維加工用バインダー、繊維処理剤等が挙げられる。本発明により製造される重合体を含む組成物を人工皮革用および／または合成皮革用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、人工皮革や合成皮革に用いられる従来公知の化合物を総て用いることが出来る。たとえば、鎖長伸長剤、高分子量ポリオール、有機イソシア

(13)

23

ネート、溶剤等である。鎖長伸長剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオール系鎖長伸長剤としては、EG、DEG、トリエチレングリコール（TEGとも言う）、DPG、1, 4-BD、1, 6-HD、NPG、水添ビスフェノールAなどが挙げられ、また、ポリアミン系鎖長伸長剤としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ピペラジンなどが挙げられ、これらのうちの1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。高分子量ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール（PEG、PPG、EO/PO共重合体、PTMEG）、ポリエステルポリオール、ひまし油、液状ポリブタジエン、ポリカーボネートジオール、アクリルポリオール等の1種もしくは2種以上が用いられる。有機イソシアネートとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDIとも言う）、トルイレンジイソシアネート（TDIとも言う）、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の1種もしくは2種以上が用いられる。溶剤としては、ジメチルホルムアミド（DMFとも言う）、メチルエチルケトン（MEKとも言う）、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン（THFとも言う）、ジオキサン、セロソルブアセテート、イソプロピルアルコール（IPAとも言う）、酢酸エチル、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン（MIBKとも言う）、アセトン等の1種もしくは2種以上が用いられる。また、必要に応じて、架橋剤として3官能性以上のイソシアネート化合物を用いることも可能である。その他、必要に応じて、ウレタン化触媒、促進剤、顔料、染料、界面活性剤、繊維柔軟剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、防かび剤、無機充填剤、有機充填剤、艶消し剤、消泡剤なども使用できる。この組成物は、人工皮革に、また、乾式法の合成皮革や湿式法の合成皮革に用いることができる。

【0100】本発明により製造される重合体を含む組成物を印刷インキ組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、印刷インキに用いられる従来公知の化合物を総て用いることができる。たとえば、鎖長伸長剤、高分子量ポリオール、有機イソシアネート、溶剤等である。鎖長伸長剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオール系鎖長伸長剤としては、EG、DEG、TEG、DPG、1, 4-BD、1, 6-HD、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサングリコールなどの脂環族グリコール、キシリレングリコール、1, 4-ジヒドロオキシエチルベンゼン、水添ビスフェノールAなどの芳香族グリコール等が挙げられ、また、ポリアミン系鎖長伸長剤としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミン、4, 4'-ジアミノジ

10

20

30

40

50

特開平8-283310

24

フェニルメタン、トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ピペラジンなどが挙げられ、これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。高分子量ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール（PEG、PPG、EO/PO共重合体、PTMEG）、ポリエステルポリオール、液状ポリブタジエン、ポリカーボネートジオール等の1種もしくは2種以上が挙げられる。有機イソシアネートとしては、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。溶剤としては、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、MEK、MIBK、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサンなどのエーテル類、セロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等を1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。必要に応じて、架橋剤として3官能性以上のイソシアネート化合物を用いることも可能である。その他、必要に応じて、ウレタン化触媒、促進剤、顔料等の着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤などが使用できる。また、印刷インキ組成物の製造において、必要であれば、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、アクリル酸エステル系ポリマー等のポリマーを混合することはさしつかえない。

【0101】本発明により製造される重合体を含む組成物を熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物として用いる場合、この組成物には、必要に応じて、通常の熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物に用いられる従来公知の化合物をすべて用いることができる。たとえば、鎖長伸長剤、硬化剤、高分子量ポリオール、有機イソシアネート等である。鎖長伸長剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオール系鎖長伸長剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオールなどの脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサングリコールなどの脂環族グリコール、キシリレングリコール、1, 4-ジヒドロオキシエチルベンゼン、水添ビスフェノールAなどの芳香族グリコール等が挙げられ、これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。硬化剤としては、3,

(14)

特開平8-283310

25

3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、o-またはp-フェニレンジアミン、2, 4-または2, 6-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニル、1, 5-ナフチレンジアミン、トリス(4-アミノフェニル)メタン、トリメチレンジグリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、2, 6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシカルボニルジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノジフェニルジチオエタン、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、トリメチレンジグリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、ジ(メチルチオ)トリレンジアミンなどが挙げられ、これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。高分子量ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール(PEG、PPG、EO/PO共重合体、PTMEG)、ポリエステルポリオール、液状ポリブタジエン、ポリカーボネートジオール、ヒマシ油等の1種もしくは2種以上が用いられる。有機イソシアネートとしては、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルジフェニル、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロキサン等の1種もしくは2種以上が用いられる。必要

ならば、溶媒を使用しても良い。例えば、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、MEK、MIBK、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサンなどのエーテル類、セロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等の1種もしくは2種以上を用いることができる。その他、必要に応じて、ウレタン化触媒、促進剤、顔料等の着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、充填剤、消泡剤などが使用できる。

【0102】ウレタン化工程では、従来公知のワンショット法、プレポリマー法等が利用できる。上記熱硬化型ポリウレタンエラストマー組成物の用途としては、特に限定はされないが、例えば、ロール類、ソリッドタイヤ、キャスター、各種ギヤー類、コネクションリング・ライナー、ベルト等が挙げられる。

【0103】本発明により製造される重合体を含む組成物を床材用樹脂組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、床材用樹脂組成物に用いられる従

26

来公知の化合物を総て用いることが出来る。たとえば、硬化剤、高分子量ポリオール、有機イソシアネートなどである。硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオール系硬化剤としては、エチレンジグリコール、ジエチレンジグリコール、トリエチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、ジプロピレンジグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサングリコールなどの脂環族グリコール、キシリレンジグリコール、1, 4-ジハイドロオキシエチルベンゼン、水添ビスフェノールAなどの芳香族グリコール等が挙げられ、アミン系硬化剤としては、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、o-またはp-フェニレンジアミン、2, 4-または2, 6-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニル、1, 5-ナフチレンジアミン、トリス(4-アミノフェニル)メタン、トリメチレンジグリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、2, 6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシカルボニルジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノジフェニルジチオエタン、メチレンジアニリンNaCl錯体、4, 4'-メチレンビス-o-クロロアニリン、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、トリメチレンジグリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、ジ(メチルチオ)トリレンジアミン、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ヘキサメチレンジアミンカルバマートなどが挙げられ、これらは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。高分子量ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール(PEG、PPG、EO/PO共重合体、PTMEG)、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、液状ポリブタジエン、ポリオレフィンポリオール、ポリカーボネートジオール、ヒマシ油等の1種もしくは2種以上が用いられる。有機イソシアネートとしては、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルジフェニル、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-または1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロキサン、トリフェニルメタントリイソシアネート等の1種もしくは2種以上が用いられる。必要ならば、溶媒を使用しても良い。例えば、エタノール、イソプロパ

(15)

27

ノールなどのアルコール類、アセトン、MEK、MIBK、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサンなどのエーテル類、セロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等の1種もしくは2種以上を用いることができる。その他、必要に応じて、ウレタン化触媒、促進剤、可塑剤、粘着性付与剤、顔料等の着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、充填剤、消泡剤などを使用することができる。

【0104】上記床材用樹脂組成物の用途としては、特に限定はされないが、例えば、船舶や建物等の床材、塗膜防水剤、シート防水剤、吹き付け防水剤、シーリング材、人工芝などの接着剤、道路舗装用アスファルト改質剤、テニスコート・陸上競技場の弾性舗装材、塗り床材コンクリート保護材等が挙げられる。本発明により製造される重合体を含む組成物をウレタンフォーム組成物として用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体の分子量（重量平均分子量）は、1000～1000000であることが好ましい。

【0105】ウレタンフォーム組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、ポリオール類（この発明の製造方法により得られる両末端に水酸基を有する重合体以外の、低分子量ポリオール類、高分子量ポリオール類等）、ポリイソシアネート（例えば、TDI、MDI等）、触媒（例えば、アミン系、錫系等）、水、界面活性剤（例えば、シリコン系、非イオン系、イオン系等）、添加剤（例えば、難燃剤、抗微生物剤、着色剤、充填剤、安定剤等）、発泡助剤（例えば、ハロゲン化炭化水素など）などが含まれていてもよい。

【0106】この発明の組成物をシーリング材組成物として用いる場合、両末端に水酸基を有する重合体の分子量（重量平均分子量）は、1000～1000000であることが好ましい。本発明により製造される重合体を含む組成物をシーリング材組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、ポリオール類（この発明の製造方法により得られる両末端に水酸基を有する重合体以外の高分子量ポリオール類等）、ポリイソシアネート（例えば、TDI、MDI等）、触媒（例えば、アミン系、錫系、鉛系等）、無機充填剤（例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、シリカ、カーボンブラック、チタンホワイト等）、可塑剤（例えば、フタル酸ジオクチル（DOPとも言う）、フタル酸ジイソデシル（DI DPとも言う）、アジピン酸ジオクチル（DOAとも言う）等）、たれ止め剤（例えば、コロイド状シリカ、水添ひまし油、有機ベントナイト、表面処理炭酸カルシウムなど）、老化防止剤（例えば、ヒンダートフェノール類、ベンゾトリアゾール、ヒンダート

特開平8-283310

28

アミン類等）、発泡抑制剤（例えば、脱水剤、炭酸ガス吸収剤等）などが含まれていてもよい。

両末端に重合性不飽和基を有する重合体

次に、本発明により製造される両末端に水酸基を有する重合体をさらに反応させて得られる、両末端に重合性不飽和基を有する重合体について説明する。

【0107】両末端に重合性不飽和基を有する重合体の製造方法としては、両末端に水酸基を有する重合体と、水酸基と反応可能な官能基と重合性不飽和基との2種類の反応性基を1分子中に併せて有する化合物（d）とを反応させて得る方法がある。この両末端に重合性不飽和基を有する重合体を製造する際に使用され、両末端に水酸基を有する重合体と反応させる、水酸基と反応可能な官能基と重合性不飽和基との2種類の反応性基を1分子中に併せて有する化合物（d）としては、特に限定はされないが、例えば、イソシアネート基、カルボキシル基、前記メチロール化されたトリアジン環などを有するビニル系単量体などが挙げられる。化合物（d）としては、2-イソシアナートエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸およびこれらのカルボキシル基のハロゲン化物、ビニルグアナミンのメチロール化物等が挙げられる。

【0108】この反応では、溶媒や従来公知の触媒を用いるのは自由である。この触媒の例としては、化合物（d）の有する官能基がイソシアネート基である場合には、トリエチルアミンなどの3級アミン類、ジブチルすずジラウレートなどのすず化合物類などが挙げられ、前記官能基がカルボキシル基である場合には、硫酸などの無機酸などが挙げられ、前記官能基をトリアジン環のメチロール化物である場合には、ドデシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸類および他の弱酸などがそれぞれ挙げられる。

【0109】また、両末端に重合性不飽和基を有する重合体を製造する別の方法として、両末端に水酸基を有する重合体をジイソシアネート化合物と反応させて、両末端にイソシアネート基を有する重合体に変換した後、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートおよび2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種と反応させて製造する方法がある。両末端に重合性不飽和基を有する重合体を製造するさらに別の方法としては、両末端に水酸基を有する重合体と、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート等の水酸基と反応可能な官能基を2つ有する化合物とを反応させてプレポリマーを合成し、ついで、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等の水酸基と重合性不飽和基との2



29

種類の反応性基を1分子中に有する化合物とを反応させて得る方法がある。

【0110】前記両末端に重合性不飽和基を有する重合体をゲルコート樹脂組成物に用いる場合、このゲルコート樹脂組成物に含まれるその他の成分としては、たとえば、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体などが挙げられる。このビニル系単量体としては、特に制限はなく、従来公知のものを問題なく用いることができる。たとえば、ビニル系単量体(b)の例として前述したものなどを挙げるができる。

【0111】上記ゲルコート樹脂組成物は、必要に応じて、1分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能ビニル系単量体をも含んでいてもよい。この多官能ビニル系単量体(i)としては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、メチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、1種または2種以上の組合せで用いることができる。

【0112】前記ゲルコート樹脂組成物に含まれる、両末端に重合性不飽和基を有する重合体と、ビニル系単量体との重量比(両末端に重合性不飽和基を有する重合体/ビニル系単量体)は、特に制限はされないが、10/90~60/40が好ましく、20/80~50/50がより好ましい。この比が10/90より小さくなると、ゲルコート樹脂層の反収縮が大きすぎるため、収縮ひずみが大きくなり、良好なコート表面が得られにくくなるからである。また、その比が60/40より大きくなると、ゲルコート樹脂組成物の粘度が高くなりすぎ、作業性が極端に落ちることが起こりやすいからである。

【0113】ゲルコート層の表面硬度を得るためには、本用途に用いられる両末端に重合性不飽和基を有する重合体のT<sub>g</sub>およびビニル系単量体のT<sub>g</sub>は、いずれも20℃以上であることが好ましい。また、表面硬度を得るために架橋密度を上げる必要がある場合には、両末端に重合性不飽和基を有する重合体中に、水酸基を有するビニル系単量体を共重合したり、前記多官能ビニル系単量体(i)を50重量%以下の割合で用いたりすることが好ましい。

【0114】前記ゲルコート樹脂組成物には、必要に応じて、ハイドロキノン、カテコール、2,6-ジターシャリーブチルパラクレゾール等の重合禁止剤が加えら

(16)

特開平8-283310

30

れ、開始剤としては、一般的に用いられるラジカル重合の開始剤であれば特に限定されないが、有機過酸化開始剤などがよく用いられる。この際には、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸鉄などの各種還元性金属塩、アミン類やメルカプタン類の様な還元性化合物などの硬化促進剤を併用してもよい。

【0115】前記ゲルコート樹脂組成物には、また、必要に応じて、染料、可塑剤、紫外線吸収剤などの他、シリカ、アスベスト粉、水素化ヒマシ油、脂肪酸アミド等の従来公知の揺変剤、充填剤、安定剤、消泡剤、レベリング剤等の各種添加剤を配合することができる。前記両末端に重合性不飽和基を有する重合体を人工大理石用樹脂組成物に用いる場合、前記人工大理石用樹脂組成物には、必要に応じて、1分子中に2個以上の重合性不飽和基を有する多官能ビニル系単量体(i)や、充填剤、硬化剤、熱可塑性ポリマーなどの添加剤などを添加することは自由である。

【0116】人工大理石用樹脂組成物に必要なに応じて添加される多官能ビニル系単量体(i)としては、特に限定はされないが、たとえば、前述のゲルコート樹脂組成物に含有されてもよい多官能ビニル系単量体は、すべて使用することができる。多官能ビニル系単量体(i)の添加量は、特に限定されないが、両末端に重合性不飽和基を有する重合体、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体(i)の合計量に対して40重量%以下が好ましい。多官能ビニル系単量体(i)の添加量が40重量%を超えると、得られる人工大理石が硬くてもろいものとなり望ましくないからである。

【0117】人工大理石用樹脂組成物に必要なに応じて添加される充填剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、石英、アルミナ、ジルコニア、ガラスパウダー、ガラス繊維、大理石、石灰岩、輝石、角閃石、砂岩、花こう岩、玄武岩などの天然碎石、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化型アクリル樹脂およびメラミン樹脂などの合成樹脂の破砕物などが挙げられる。充填剤の添加量は、特に限定されないが、両末端に重合性不飽和基を有する重合体、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体(i)の合計量に対して100~800重量%が好ましい。この添加量が100重量%未満であると、耐熱性や難燃性が不十分となる場合があり、また、800重量%を超えると、両末端に重合性不飽和基を有する重合体、1分子中に重合性不飽和基を1個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体(i)への充填材の分散性が不十分となったり、成型硬化時の流動性が損なわれて均一な人工大理石が得られなかったりすることがある。

【0118】人工大理石用樹脂組成物に必要なに応じて添加される硬化剤としては、特に限定はされないが、例え

31

ば、ベンゾイルパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシオクトエート等が挙げられる。中でもプレス成形用として好ましいのは、クラックを生じずに透明性の良い硬化物を与える、中・高温硬化剤のｔ－ブチルパーオキシオクトエートやベンゾイルパーオキサイドである。また、中・低温硬化剤は、単独もしくは硬化促進剤と組み合わせて有機アミンや多価金属の塩類とともに用いられるが、注型用として好ましいのは、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（パーカドックスＰＸ－１６、日本化薬（株）製）である。

【０１１９】人工大理石用樹脂組成物に必要に応じて添加される熱可塑性ポリマーとしては、特に限定はされないが、例えば、ポリメタクリル酸メチル等の（メタ）アクリル系ポリマー、（メタ）アクリレート－スチレン共重合体、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、スチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリエチレン、ポリカプロラクタム、飽和ポリエステル等の従来公知の低収縮化用ポリマーを単独もしくは併用して用いられる。ただし、低収縮化用の熱可塑性ポリマーを多量に配合すると、混練時の粘度上昇を招いて高充填割合の注型用配合物が得難くなったり、製品の透明性や耐熱性の点で劣ったものしか得られなくなったりすることがある。したがって、低収縮化用の熱可塑性ポリマーは、できるだけ少量用いるのがよく、特に限定はされないが、両末端に重合性不飽和基を有する重合体、１分子中に重合性不飽和基を１個有するビニル系単量体および多官能ビニル系単量体（ｉ）の合計量に対して、１００重量％以下の範囲で使用することが好ましい。

#### ポリウレタン

次に、本発明により製造される両末端に水酸基を有する重合体をさらに反応させて得られる、ポリウレタンについて説明する。

【０１２０】このポリウレタンを合成する際に用いられる１分子中に２個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネート化合物（ｆ）は、前述したものが使用される。両末端に水酸基を有する重合体を必須成分として含むポリオール成分（ｅ）としては、両末端に水酸基を有する重合体以外に、ポリオールであれば特に限定されないが、必要により、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，６－ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの低分子量ポリオールやポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール－ポリエチレングリコールブロック共重合体などのポリエーテル

(17)

10

20

30

40

50

特開平８－２８３３１０

32

ポリオール、前記の低分子ポリオールとフタル酸、無水フタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などの多官能カルボン酸より合成したポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ブタジエンおよびブタジエン／アクリロニトリル共重合体主鎖よりなるジエン系ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、ポリマーポリオールなどの高分子ポリオールなどから選ばれた１種または２種以上が挙げられる。

【０１２１】この合成の際には、ポリオール成分（ｅ）と、多官能イソシアネート化合物（ｆ）との全量を１段階で反応させてもよいし、あるいは、１段階目でポリオール成分（ｅ）中の特定成分と、多官能イソシアネート化合物（ｆ）とを反応させて、まず、末端に少なくとも１個のイソシアネート基を有するポリマー（オリゴマー）を合成した後、次の段階で、このポリマー（オリゴマー）をさらに他の水酸基を１個有するポリマー（オリゴマー）と反応させることにより、ポリウレタンを合成する２段階反応を用いてもよい。ただし、２段階反応の場合には、途中で反応後残存したイソシアネート化合物を系外に取り除く必要のある場合がある。

【０１２２】ポリオール成分（ｅ）として多種のポリオールを用い、ＡＢＡ、（ＡＢ）、ＡＢＣＢＡなどのシーケンスが制御されたブロック構造のポリウレタンを合成したい場合には、前記の多段階反応を用いることが好ましい。この際、両末端にのみそれぞれ１個の水酸基を有する重合体を用い、多官能イソシアネート化合物（ｆ）として１分子中にイソシアネート基を２個のみ有する化合物のみを用いた場合には、ほとんど熱可塑性ポリマーのみが得られるが、両末端に水酸基を有する重合体として、両末端以外にも水酸基を有する重合体を用いたり、両末端にそれぞれ２個以上の水酸基を有する重合体を用いたり、多官能性イソシアネート化合物（ｆ）として１分子中に３個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いた場合には、反応条件により、枝別れた熱可塑性ポリウレタンと熱硬化性ポリウレタンの両方が得られる場合がある。

【０１２３】このポリウレタンを合成する際の、両末端に水酸基を有する重合体と、多官能イソシアネート化合物（ｆ）との使用量の比については、特に限定はされない。たとえば、前述の２段階反応の場合には、化合物（ｆ）中のイソシアネート基と、両末端に水酸基を有する重合体中の水酸基とのモル比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、１より高ければ問題はないが、この段階での分子量増大を防ぎ、明確なブロック構造を有するポリウレタンを合成するためには、１．２～２．０が好ましく、１．５～２．０がより好ましい。また、１段階反応の場合の多官能イソシアネート化合物（ｆ）中のイソシアネート基と、両末端に水酸基を有する重合体中の水酸基とのモル

33

比 (NCO/OH) は、0.5～1.5 であることが好ましく、0.8～1.2 であることがより好ましい。

【0124】このポリウレタンを合成の際には、ウレタン化反応促進のために、有機スズ化合物や第3級アミン等の公知の触媒を用いたり、各種溶媒を用いたりすることは自由である。

#### ポリエステル

次に、本発明により製造される両末端に水酸基を有する重合体をさらに反応させて得られる、ポリエステルについて説明する。

【0125】このポリエステルを合成する際に用いられる、両末端に水酸基を有する重合体を必須成分とするポリオール成分 (e) は、上記のポリウレタンのところで説明したものと同一である。また、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物 (g) も、前述のものと同一である。この合成の際には、ポリオール成分 (e)、および、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物 (g) の全量を1段階で反応させてもよいし、また、1段階目でポリオール成分 (e) 中の特定のポリオールと、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物 (g) とを反応させて、まず、両末端にカルボキシル基を有するポリマー (オリゴマー) を合成した後、次の段階でこのポリマー (オリゴマー) をさらに他の (もしくは同じ) ポリオール成分と反応させ、これを繰り返すことにより、ポリエステルを合成する多段階反応を用いてもよい。ただし、多段階反応の場合には、反応後残存したカルボキシル基含有化合物を途中で系外に取り除く必要がある場合がある。

【0126】ポリオール成分 (e) として多量のポリオールを用い、AB<sub>n</sub>A、(AB)<sub>n</sub>、ABCBAなどのシーケンス制御されたブロック構造のポリエステルを合成したい場合には、前記の多段階反応を用いることが好ましい。この合成の際には、エステル化反応促進のために硫酸などの無機酸などの公知の触媒を用いたり、各種溶媒を用いることは自由である。

【0127】本発明のポリウレタンやポリエステルを熱可塑性エラストマーとして用いる場合には、これらのポリウレタンやポリエステルを合成する際、多官能イソシアネート化合物 (f) や1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物 (g) の主成分には、2官能イソシアネートおよび2官能性カルボン酸を用いることが好ましく、またポリオール成分 (e) の主成分としても2官能ポリオールを用いることが好ましい。

【0128】熱可塑性エラストマーとしての性能を十分に発揮するためには、ハードセグメントとソフトセグメントが規則的に配列したブロック構造が必要であるので、上記の多段階反応で合成するのが好ましい。本発明の熱可塑性エラストマーには、実用性を損なわない範囲で以下の添加物を添加してもよい。すなわち、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、炭酸カルシウム、

(18)

特開平8-283310

34

酸化チタン、マイカ、タルク等の無機充填剤、リン酸エステルなどの難燃剤、ベンゾフェノン類などの紫外線吸収剤、ブチルヒドロキシトルエンなどヒンダードフェノール系の酸化防止剤、高結晶化したポリエチレンテレフタレートなどの結晶化促進剤などが挙げられる。

【0129】最後に、本発明のポリウレタンまたはポリエステルを成形材料として用いる場合、成形材料中には、必要に応じて、他の成分として、従来の成形材料に含まれているようなガラス繊維、パルプ等の充填材、雛形材、炭酸カルシウム、酸化チタン等の顔料、紫外線吸収材、酸化防止材等が含まれていてもよい。本発明の製造方法で得られる両末端に水酸基を有する重合体は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の各種樹脂、塗料、粘着剤、接着剤、バインダー、シーリング材、ウレタンフォーム、ウレタンRIM、ゲルコート材、熱硬化性エラストマー、熱可塑性エラストマー、成形材料、マイクロセルラー、可塑剤、樹脂改質材 (耐衝撃性付与材)、吸音材料、制振材料、界面活性剤、弾性壁材、床材、塗膜防水材、繊維加工材、UV・EB硬化樹脂、ハイスリッド塗料等の反応性希釈剤、人工皮革、合成皮革、弾性繊維、分散剤、水性ウレタンエマルジョン、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、フィルム、合わせガラス用樹脂、光ファイバー用コーティング材、舗装材、各種ブロックポリマーの原料として非常に有用である。また、各種樹脂添加剤およびその原料としても有用である。

#### 【0130】

【作用】本発明の製造方法では、ビニル単量体 (b) の重合を、一般式 (I) で示される化合物 (a) の存在下で行っているため、ビニル単量体 (b) としてアクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の有極性ビニル系単量体を含めた幅広い単量体原料を用いることができる。しかも、反応を塊状重合で行っても反応の制御は容易である。そして、反応を塊状重合で行っているため、安価で効率良く、量産性に富む。

【0131】本発明の製造方法では、前述のごとく、化合物 (a) とビニル系単量体 (b) 以外の成分が、全体の10重量%以下になるようにしている。本発明では、このように、重合中、重合容器内には、化合物 (a) とビニル系単量体 (b) 重合生成物以外のものを実質的に用いないようにしているため、片末端または両末端とも水酸基の入っていない重合体の副生を抑えることができる。すなわち、重合中、重合容器内に、化合物 (a) とビニル系単量体 (b) 重合体生成物以外の成分 (例えば溶剤等) が存在すると、化合物 (a) から発生したOH基を含むラジカルが化合物 (a) およびビニル系単量体 (b) 重合体生成物以外の成分に連鎖移動し、片末端もしくは両末端とも水酸基の入っていない重合体の副生が無視できなくなる。

(19)

特開平 8-283310

35

【0132】本発明の製造方法により得られた、両末端に水酸基を有する重合体は、その主鎖を構成するビニル系単量体 (b) の種類を任意に選択することにより、透明性、耐候性、耐熱性、耐水性、耐加水分解性、耐薬品性を有する。また、この両末端に水酸基を有する重合体を含む組成物から誘導される重合体、ならびに、ポリウレタンやポリエステルは、非常に伸びがあり（曲げ加工性がよく）かつ強靱であるという特徴を発揮する。

【0133】

【実施例】以下に、本発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、本発明は、下記実施例に限定されない。また、下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

【0134】－実施例 1－

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、ラジカル重合開始剤として反応する 2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]（以下、これを「AMHPA」と略す。）（化合物 (a)）20 部とアクリル酸ブチル（ビニル系単量体 (b)）140 部とを仕込み、攪拌しながら窒素ガスを 30 分間ゆるやかに吹き込んだ。次に 150℃まで昇温した油浴に浸し、30 分間攪拌しながら重合し、重合体〔1〕を得た。

【0135】この重合体の固形分濃度から計算した重合率は 95%であった。続いて、エバポレーターでこの重合体〔1〕から残存モノマーを除去し、重合体〔1〕を精製した。精製後の重合体〔1〕の数平均分子量 ( $M_n$ ) は、蒸気圧分子量測定装置 (VPO) により測定した結果、6800であった。また、この重合体〔1〕の平均末端水酸基数 ( $F_n(OH)$ ) は、JIS-K-1

36

557 に準じて求めた OH 価 31 と上記の数平均分子量の値とを基に算出した結果、2.1 (モル/重合体 1 モル) であった。

【0136】－実施例 2～9－

実施例 1 において、化合物 (a)、ビニル系単量体 (b) およびその他の成分の種類と使用量および湯浴温度を下記表 1 に示した通りとする以外は実施例 1 と同様にして、重合体〔2〕～重合体〔9〕を得た。但し、実施例 8 および実施例 9 では、水/トルエンでさらに抽出して、ジチオジエタノールを除去する重合体の精製工程を加えて重合体を得た。

【0137】得られた重合体〔2〕～重合体〔9〕について、数平均分子量を、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いた標準ポリスチレン換算法により測定するとともに、平均末端水酸基数 ( $F_n(OH)$ ) を、JIS-K-1557 に準じて求めた OH 価と上記で測定した数平均分子量の値とを基に算出した。それらの結果を、実施例 1 と同様にして求めた重合率とともに下記表 2 に示した。

【0138】－比較例 1～5－

実施例 1 において、化合物 (a) 及びビニル系単量体 (b) 以外に溶媒として表 3 に示す化合物を化合物 (a) 及びビニル系単量体 (b) とともにフラスコ中に初期仕込みする以外は実施例 1 と同様にして、比較用重合体 (1)～比較用重合体 (5) を得た。

【0139】得られた比較用重合体 (1)～比較用重合体 (5) の数平均分子量および平均末端水酸基数 ( $F_n(OH)$ ) を実施例 1 と同様にして求めた結果を表 4 に示す。

【0140】

【表 1】

(20)

特開平 8-283310

37

38

実施例	化合物 (a)		ビニル系単量体 (b)		その他の成分		重合温度 (℃)
	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)	種 類	使用量 (部)	
1	AMHPA	20	アクリル酸 ブチル	140	—	0	150
2	AMHPA	10	アクリル酸 ブチル	140	—	0	150
3	AMHPA	5	アクリル酸 ブチル	140	—	0	150
4	AMHPA	20	アクリル酸 ブチル	140	—	0	87
5	AMHPA	20	アクリル酸 ブチル	140	—	0	96
6	AMHPA	20	アクリル酸 ブチル	140	—	0	127
7	AMHPA	20	アクリル酸 ブチル	140	1-ブタノール	17.7	110
8	AMHPA	20	アクリル酸 ブチル	140	DTDE	1.7	150
9	AMHPA	20	アクリル酸 ブチル	140	DTDE	15	150

【0141】

\* \* 【表2】

実施例	重合率 (%) ※1	重合体	数平均分子量 ※2	F <sub>n</sub> (OH) ※3	ゲル分率 (%) ※4
1	95	(1)	6800	2.1	97
2	91	(2)	9600	1.9	93
3	80	(3)	18000	1.9	90
4	70	(4)	250000	1.8	85
5	81	(5)	13000	1.9	88
6	87	(6)	7400	1.9	92
7	91	(7)	9200	1.7	85
8	94	(8)	5000	1.8	98
9	90	(9)	3900	1.7	85

【0142】

【表3】

(21)

特開平8-283310

39

40

比較例	化合物 (a)		ビニル系単量体 (b)		その他の成分		重合温度 (℃)
	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	
1	AMHPA	2	アクリル酸ブチル	26	トータノール	500	95
2	AMHPA	2	アクリル酸ブチル	26	エタノール	500	95
3	AMHPA	2	アクリル酸ブチル	26	ベンゼン	500	95
4	AMHPA	2	アクリル酸ブチル	26	アセトニトリル	500	95
5	AMHPA	2	アクリル酸ブチル	26	ジメチルホルムアミド	500	95

【0143】

\* \* 【表4】

比較例	重合率 (%) ※1	比較重合体	数平均分子量 ※2	Pn (OH) ※3	ゲル分率 (%) ※4
1	83	(1)	7700	1.3	63
2	75	(2)	3200	1.1	3
3	86	(3)	7400	1.4	70
4	81	(4)	4500	1.3	67
5	72	(5)	3200	1.0	2

【0144】上記表1および3において、「AMHPA」は2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]を示し、「DTE」はジチオジエタノールを示す。上記表2および表4の注釈は、以下の通りである。

- ※1：重合終了後の重合溶液の不揮発分より算出した。
- ※2：実施例1では、VPOにより測定し、その他の実施例では、標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定した。
- ※3：平均末端水酸基数 (Fn (OH)) は、JISK-1557に準じて求めたOH価と、上記※2で測定した数平均分子量の値を基に算出した。
- ※4：まず、得られた重合体と、スミジュールN-75 (3官能性イソシアネート化合物、住友バイエルウレタン社製) とを、イソシアネート基と水酸基のモル比が1.1/1になるように混合して、約40%のトルエン溶液とした後、触媒としてジブチルスズジラウレート微量添加し、よく攪拌混合したものを、80℃で3時間反応させて、ポリウレタンフィルムを得た。次に、そのフィルムを十分乾燥させた後、テトラヒドロフランを溶媒としたソックスレー抽出に8時間かけ、抽出されずに残った不溶分の重量%をゲル分率として表示した。

【0145】

【発明の効果】本発明にかかる、重合体の製造方法は、

以上のように構成されているため、重合体を、有極性の重合性単量体も含めた幅広いビニル系重合性単量体原料を用いて、容易かつ安価に効率良く得ることが可能になる。しかも、得られた重合体は、その両末端に水酸基が

30 効率良く導入されており、さらに、不純物としてはビニル系単量体だけを少量含むだけである。

【0146】前記ビニル系単量体 (b) が少なくとも1種の (メタ) アクリル酸系単量体を含むと、得られる重合体が透明性、耐候性、耐水性に優れる。前記ビニル系単量体 (b) が、芳香族ビニル系単量体、フッ素含有ビニル系単量体およびケイ素含有ビニル系単量体からなる群の中から選ばれた少なくとも1種の単量体を含むと、芳香族ビニル系単量体では、得られる重合体がつや、塗膜の硬さに優れ、フッ素含有ビニル系単量体では、得られる重合体が撥水性、撥油性、耐汚染性に優れ、ケイ素含有ビニル系単量体では、得られる重合体が無機物質との密着性、耐汚染性に優れる。

40

【0147】前記化合物 (a) が、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド] および2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル) プロピオニトリル] からなる群の中から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むと、重合体の両末端に水酸基がより多く導入される。